

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018990

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-432718
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年12月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-432718
Application Number:

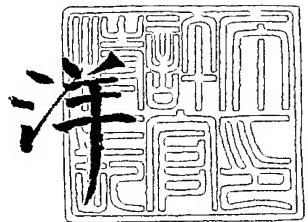
[ST. 10/C]: [JP2003-432718]

出願人 株式会社カネカ
Applicant(s):

2005年1月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B030546
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 27/06
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市西畠 1-13-2-105
 【氏名】 桑畠 光良
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区井吹台東町 6-8-25
 【氏名】 野口 貴三郎
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町 5-16-4
 【氏名】 河内 俊人
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

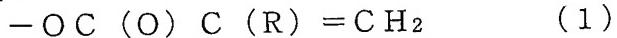
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー、とを共重合体させる事を特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 2】

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性官能基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式：



(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする請求項1記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 3】

塩化ビニル系モノマーの含有量が50～80重量%、および二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの含有量が20～50重量%、である事を特徴とする、請求項1～2の何れかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂を含有する事を特徴とする軟質塩化ビニル系樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】軟質塩化ビニル系共重合樹脂、樹脂組成物およびそれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル系モノマーおよび二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの新規な共重合体に関するものであり、更に詳しくは、可塑剤を減量するもしくは全く使用しなくとも十分な柔軟性が得られ、ブリードによるベトツキ感もなく、透明性、熱分解性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂は、機械的物性、化学的物性に優れ、また可塑剤量の調整により硬質から軟質までの成形体が得られるため種々の用途に使用されている。

【0003】

特に、軟質用途に用いられる塩化ビニル樹脂は、可塑剤量の調整で硬度、柔軟性を調整することができ、電線被覆等押出成型用途、合成皮革等のシート・フィルム用途、軟質成型体などのインジェクション用途、その他様々な用途において広く用いられている。

【0004】

しかし、近年可塑剤による人体への悪影響に係る問題など、環境・生体への影響が取り沙汰される様になっており、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与するための新たな技術に対する期待が高まっている。

【0005】

軟質用樹脂として、塩化ビニルモノマーに酢酸ビニルモノマーを共重合させた、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂を用いた場合には、モノマー同士の共重合性比が高く、所謂ランダムコポリマーを形成することからポリマーのガラス転移温度を下げ、柔軟性を得ることができるもの、ポリマーの耐熱性を著しく低下させ、安定剤を併用しても加工温度幅の狭い問題がある。(非特許文献1)

また、ガラス転移温度の低いアクリル酸エステル系モノマーを、塩化ビニル系重合体にグラフト重合することによって内部可塑化する技術(特許文献1)や多官能性モノマーを含むアクリル酸エステル系モノマーに塩化ビニル系モノマーをグラフト重合させることによって耐衝撃性を改善する技術(特許文献2)も知られているが、パーオキサイド系触媒や多官能性モノマー反応残基等の存在下において、部分的に塩化ビニル系重合体にグラフト化されるだけで、塩化ビニル単独重合体、アクリル酸エステル系単独重合体、少量のグラフト重合体の3相混合状態となるため、この重合混合物単独で透明性と熱分解耐熱性を具有した軟質樹脂となることは難しいという課題があった。

【特許文献1】特開昭55-021424号公報

【特許文献2】特開昭60-255813号公報

【非特許文献1】プログレス・イン・ポリマー・サイエンス (Prog. Polym. Sci.) 2002年、27巻、2037頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与すると共に、塩化ビニル樹脂と同等の重合安定性を有し、透明性、熱分解耐熱性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

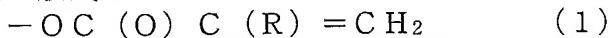
本発明者は、鋭意研究の結果、分子量分布や重合性反応基の制御されたマクロモノマーを使用することで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) 塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー、とを共重合させる事を特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂（請求項1）、

(2) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性反応基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式：



（式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。）

を含む構造であることを特徴とする請求項1記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂（請求項2）、

(3) 塩化ビニル系モノマーの含有量が50～80重量%、および二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの含有量が20～50重量%である事を特徴とする、請求項1～2の何れかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。（請求項3）、

(4) 請求項1～3のいずれかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂を含有する事を特徴とする軟質塩化ビニル系組成物（請求項4）、

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、生産性良く製造可能で、重合時に塩化ビニル系ポリマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが高い割合でグラフト化される。本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、可塑剤を減らす、或いは可塑剤なしでも十分な柔軟性に優れる。また、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、熱分解性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

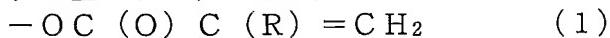
【0010】

本発明で使用される塩化ビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共に重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどのα-オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を用いてもよい。2種以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を50重量%以上、特に70重量%以上とすることが好ましく、中でも得られる共重合樹脂の柔軟性が得られやすいことから90重量%以上とすることがさらに好ましい。

【0011】

一般に、マクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペントジエニル基、下記一般式(1)から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、塩化ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式



で表される基であることが好ましい。

【0012】

式中、Rの具体例としては特に限定されないが、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃（nは2～19の整数を表す）、-C₆H₅、-CH₂OH、-CNの中から選ばれる基が好ましく、更に好ましくは-H、-CH₃を用いることができる。

【0013】

また、本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0014】

「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

【0015】

「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0016】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

【0017】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比(M_w/M_n)が1.1~1.5程度の重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0018】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができると同時に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

【0019】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。

【0020】

本発明におけるマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。

【0021】

制御ラジカル重合法、詳しくはリビングラジカル重合で製造された二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、末端を完全に塩化ビニル系樹脂と共に重合させることができるために、得られる共重合体の十分な柔軟性が得られ、透明性、耐熱性等にも優れるため、好ましい。

【0022】

また本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものを用いることができる。例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-n-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、酢酸ビニル系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。ここで、例えば、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸或いはアクリル酸を意味するものである。2種以上のモノマーを共重合させる場合は、マクロモノマー全体に占めるこれらの好ましいモノマーが、重量比で40重量%以上含まれることが好ましい。

【0023】

また、本発明の塩化ビニル系モノマーと共に重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

【0024】

本発明における二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーのガラス転移温度は、単独、或いは2種以上のマクロモノマーを併用する場合、少なくとも1種は、0℃以下であることが好ましい。より好ましくはガラス転移温度が-20℃以下であり、最も好ましくは-50℃以下である。マクロモノマーを2種以上併用する場合は、-50℃以下のマクロモノマーの重量比が全マクロモノマーの50重量%以上含まれることが好ましい。

【0025】

本発明の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの数平均分子量は特に限定されないが、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で測定した重量平均分子量が500～100,000の範囲が好ましく、更に好ましくは、3,000～40,000であり、最も好ましくは3,000～20,000である。この範囲のマクロモノマーを用いると、塩化ビニル系モノマーと均一混合が可能で、重合終了後も安定な水性重合体が得られることができる。分子量が500以上であると、重合終了後も未反応のマクロモノマーが残存することが少ないと、いう観点から好ましく、また、100,000以下であると、マクロモノマーの粘度が高くなるものの、塩化ビニル系モノマーにも十分溶解し共重合の進行を妨げることが少ないと、いう観点から好ましい。本発明におけるGPC測定の際には、Waters社製GPCシステム（製品名510）を用い、クロロホルムを移動相として、昭和電工（株）製Shodex K-802.5及びK-804（ポリスチレンゲルカラム）を使用し、室温環境下で測定した。

【0026】

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、塩化ビニル系モノマー50～80重量%および二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー20～50重量%、からなる共重合体であることが望ましい。この範囲の塩化ビニル系共重合樹脂においては、重合中および重合終了後において安定な重合体として存在することができ、このように生産された共重合樹脂は十分な柔軟性等を有することができる。

【0027】

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度又は平均分子量は特に限定されず、通常製造又は使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2に従って測定した可溶分樹脂のK値が50～95の範囲である。

【0028】

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性、乾燥樹脂が粒子状粉体で得られ、良好なハンドリング性が得られやすいことから水性重合が好ましく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、微細懸濁重合法等の製造方法が挙げられる。特に好ましくは、粒子制御の簡便性、乾燥処理の簡便性より懸濁重合法、微細懸濁重合法で製造される。

【0029】

懸濁重合法の場合、使用する懸濁分散剤としては特に制約はないが、例えば部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、酢酸ビニルーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、ゼラチン、デンプン等の有機高分子化合物；硫酸カルシウム、磷酸三カルシウム等の水難溶性無機微粒子が使用可能で、これらは単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】

微細懸濁重合法または乳化重合法の場合、使用する界面活性剤としては特に制約され

いが、例えば、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルアリールスルfonyl酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、脂肪酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤（ここで、「塩類」とは、カリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。）、ジルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類などの親水性のノニオン性界面活性剤類が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。また、分散補助剤として高級アルコール、高級脂肪酸またはそのエステル類、芳香族炭化水素、高級脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、水溶性高分子などが挙げられ、これらを1種以上で用いることができる。

【0031】

さらに本発明の塩化ビニル系共重合樹脂を製造する際に用いられる懸濁重合法または微細懸濁重合法においては、油溶性重合開始剤を添加すれば良いが、これらの開始剤のうち10時間半減期温度が30～65℃のものを1種または2種以上使用するのが好ましい。重合開始剤は重合させるモノマーに可溶であることが好ましく、このような重合開始剤としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、その他の有機過酸化物系重合開始剤が挙げられ、これらは単独で用いても良いし2種以上を組み合わせて用いても良い。これら油溶性重合開始剤は特に制約のない状態で添加することができるが、例えれば有機溶剤に溶解して使用する場合には、その有機溶剤の例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジオクチルフタレート等のエステル類が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】

その他、抗酸化剤、重合度調節剤、連鎖移動剤、粒子径調節剤、pH調節剤、ゲル化性改良剤、帯電防止剤、安定剤、スケール防止剤等も、一般に塩化ビニル系樹脂の製造に使用されるものを、必要に応じて特に制約されず、任意の量で用いることができる。

【0033】

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物は特に制約はないが、必要に応じて他の塩化ビニル系樹脂を併用することもでき、更に必要に応じて、可塑剤、充填剤、熱安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤、顔料等を必要に応じて配合することができる。

【0034】

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、可塑剤を使用しなくとも十分に内部可塑化された樹脂であり単独使用しても室温下で柔軟な成形体を得ることができるが、他の塩化ビニル系樹脂等を添加して使用しても柔軟性を有する樹脂組成物を得ることができる。他の塩化ビニル系樹脂を併用して使用する場合は、軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂のうち、塩化ビニル系樹脂の割合が0～50重量%の範囲であることが好ましく、0～30重量%の範囲がより好ましい。

【0035】

軟質塩化ビニル系共重合樹脂と塩化ビニル系樹脂を併用する場合、その混合方法は特に制約されないが、例えば、乾燥した状態で混合する方法、樹脂の水性分散液の状態で混合した後、乾燥して樹脂を得る方法等が挙げられる。

【0036】

軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物の柔軟性を調整するために、適宜可塑剤を添加することもできる。例えば、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP), ジ- n -オクチルフタレート, ジイソノニルフタレート(DINP), ジブチルフタレート(DBP)等

のフタル酸エステル系可塑剤；トリクロレジルフォスフェート（T C P），トリキシリルホスフェート（T X P），トリフェニルfosfate（T P P）等のリン酸エステル系可塑剤；ジ-2-エチルヘキシルアジペート（D E H A），ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のポリアクリル系可塑剤等から選ばれる一種または二種以上の可塑剤が使用できる。可塑剤量としては、成形体の透明性を低下させにくくするため、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂単独で使用する場合は可塑剤を添加しなくともよいが、一般的に塩化ビニル系共重合樹脂組成物の望ましい柔軟性を調整する量を添加するため、軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し、0～100重量部の範囲で使用することが好ましい。より好ましくは0～70重量部の範囲で使用され、最も好ましくは0～50重量部の範囲である。

【0037】

軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物の熱安定性を調整するために適宜熱安定剤を用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポリマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等の有機錫安定剤；ステアリン酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系安定剤；カルシウム-亜鉛系安定剤；バリウム-亜鉛系安定剤；カドミウム-バリウム系安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に制約はないが、軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し0～5重量部の範囲で使用されることが好ましい。

【0038】

さらに安定化助剤としては、特に限定されないが、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、磷酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に制約はない。

【0039】

充填剤としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等を挙げることができる。充填剤の使用量についても、特に制約はないが、透明用途から強化剤として使用する適量の範囲で用いることができ、一般的に軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0～50重量部使用することが好ましい。より好ましくは、0～200重量部の範囲で使用され、最も好ましくは0～100重量部の使用範囲である。

【0040】

本発明の塩化ビニル系共重合樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、本発明の塩化ビニル系共重合樹脂と、必要に応じて用いられる他の塩化ビニル系樹脂等をそれぞれ所定量配合し、さらに必要に応じて使用される各種添加剤（熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤等）を配合したものを、例えばヘンシェルミキサー等の混合機等を用いて、ホットブレンドまたはコールドブレンド等の常法によって均一に混合するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等には特に限定はないが、例えば塩化ビニル系共重合樹脂及び各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に塩化ビニル系共重合樹脂及び粉粒体の各種添加剤を配合したのち液状添加剤を配合する方法等を用いることができる。

【0041】

このようにして製造された塩化ビニル系共重合樹脂組成物を各種成形体に成形加工する方法としては、特に限定はないが、例えば押出成形法、射出成形法、カレンダー成形法、

プレス成形法等の、通常の塩化ビニル系樹脂の加工法が挙げられる。

【0042】

また、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の使用用途としては、本発明の共重合樹脂を使用可能なものであれば特に限定はないが、例示すれば、農業用フィルム、合成レザー、壁紙、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、ガスケット、ホース・チューブ、靴底、電線被覆コート、サイディング材等が挙げられる。

【実施例】

【0043】

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。なお、引張時の降伏点の有無、加熱初期着色時間、表面タック性の測定・評価方法は下記の通りである。

(イ) 引張時の降伏点の有無

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートをJIS K7113に準じ2号ダンベル試験片に抜き、引張速度50mm/minで降伏点の有無を確認した。

【0044】

降伏点は、引張試験で得られる応力－変位曲線の最大応力以降5%低下したとき、その最大応力で降伏したと判定した。

【0045】

尚、軟質成形体の場合は、一般的に降伏値がないことが知られている。

(ロ) 加熱初期着色時間

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートをJIS K7212に準じ、3cm×4cmの大きさに切断し、190℃に設定したギアオーブン（No102-SHF-77；安田精機製作所）に入れ、エージングHIGH、ダンパー全閉、ドラム回転ONの条件で加熱し、目視により不透明となり、全体が黒色に達した時間を測定した。

【0046】

加熱時間が長いほど、熱安定性に優れていると判断できる。

(ハ) 表面タック性

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートを常温下で表面を指で触ったときにベタツキ感の有無を判定した。

【0047】

ベタツキ感があるとき、表面タック性が高いと判断できる。

【0048】

(実施例1)

35L耐圧容器内をN2置換後、十分に脱気した後、片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル（数平均分子量 12000）(3.0kg)、塩化ビニルモノマー(7.0kg)を入れ60min間予備攪拌する。その後、 α, α' -アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリル(12.0g)、t-ブチルペルオキシネオデカノエート(2.1g)を添加する。ステアリルアルコール(31.7g)、セチルアルコール(43.0g)、ラウリル硫酸ナトリウム(66.4g)を予め溶解した乳化剤水溶液(20.0kg)を該容器内へ添加し、30min間ホモジナイズして、モノマー分散液を得た。容器内を50℃に保温して重合を開始し、8時間後に容器内の圧力が低下し始めたことから、重合機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、容器内を冷却した後、ラテックスを払い出した。(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。

二流体ノズル式スプレー式乾燥機(入口110℃/出口50℃)でラテックスを乾燥し、パウダー状の塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂(TP30)を得た。JIS K7367-2に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

【0049】

この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール(カルコール86(花王社 製))2.5gとエステル系滑剤(PH18(理研ビタミン社 製))2.5g、TVS#8

813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0050】

この樹脂（TP30）では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0051】

（実施例2）

片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル、塩化ビニルモノマーをそれぞれ、4.0kg、6.0kgにした以外は、実施例1と同じ方法で、塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂（TP40）を得た。

【0052】

JIS K-7367-2に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

【0053】

この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0054】

この樹脂（TP40）では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0055】

（実施例3）

重合温度35°C、重合時間を12時間に変更した以外は、実施例2と同じ方法で塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂（TP40-82）を得た。

【0056】

JIS K-7367-2に従って測定した可溶分樹脂のK値は82であった。

【0057】

この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0058】

この樹脂（TP40-82）では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0059】

（実施例4）

片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル、塩化ビニルモノマーをそれぞれ、5.0kg、5.0kgにした以外は、実施例1と同じ方法で、塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂（TP50）を得た。

【0060】

JIS K-7367-2に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

【0061】

この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0062】

この樹脂（TP50）では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0063】

(実施例5)

実施例2の製造方法で得られた樹脂（TP40）500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ0g, 2.5gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0064】

オクチルSn系安定剤を減量しても、ほぼ同じ加熱初期着色時間であった。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0065】

(実施例6)

実施例4の製造方法で得られた樹脂（TP50）500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製）をそれぞれ0g, 1.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0066】

オクチルSn系安定剤を減量しても、ほぼ同じ加熱初期着色時間であった。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

【0067】

(実施例7)

実施例2の製造方法で得られた樹脂（TP40）250gと塩化ビニルホモポリマー樹脂（S1003（鐘淵化学工業 製）250gの混合樹脂500gに可塑剤としてDOPを50g添加し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180°C、5min、プレス温度：185°C、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0068】

塩化ビニルホモポリマー樹脂との併用であっても降伏点が得られず、軟質成形体が得られたと判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

(比較例1)

実施例1のTP30を塩化ビニルホモポリマー樹脂（S1003）に変更した以外は実

施例1と同量同配合にて、ロール／プレス加工（ロール温度：200℃、5min、プレス温度：210℃、10min）して、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0069】

引張時の破断前に降伏点が確認された。また、加熱初期着色時間も40minと実施例に比べて短時間で着色した。結果を表1に示す。

【0070】

（比較例2）

比較例1に可塑剤としてDOPを200g添加し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン 製））2.5g、TVS#8813、TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成 製）をそれぞれ2.0g、5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0071】

加熱初期着色時間が90minと実施例に比べて短時間で着色し、透明感は有するもののシートのタック性が現れた（ベトツキ感があった）。結果を表1に示す。

【0072】

（比較例3）

比較例1に可塑剤としてDOPを400g添加し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン 製））2.5g、TVS#8813、TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成 製）をそれぞれ2.0g、5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

【0073】

加熱初期着色時間が90minと実施例に比べて短時間で着色し、透明感は有するもののシートのタック性が現れた（ベトツキ感があった）。結果を表1に示す。

【0074】

（比較例4）

実施例1のTP30を塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（M1008（鐘淵化学工業 製、酢酸ビニル含量7%）に変更した以外は実施例1と同量同配合にて、ロール／プレス加工ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）して、1mm厚みのテストシートを作製した。結果を表1に示す。

【0075】

加熱初期着色時間が20minと実施例に比べても短時間で着色した。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
TP30	100				100		50				
TP40		100				100					
TP40-82			100				100				
TP50				100							
PVC (S1003)							50	100	100	100	100
M1008											
可塑剤							10		40	80	
カチSn安定剤1	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
カチSn安定剤2	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
引張強の降伏点の有無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無
加熱初期着色時間(分)	100	110以上	110以上	110以上	110以上	110以上	100	40	90	90	20
表面タック性	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	無

* TP30 : BA カモイ添加量 30 部、PVC K 値 7.0
 * TP40 : BA カモイ添加量 40 部、PVC K 値 7.0
 * TP40-82 : BA カモイ添加量 40 部、PVC K 値 8.2
 * TP50 : BA カモイ添加量 50 部、PVC K 値 7.0
 * M1008 : 塩ビ-酢酸共重合体；鎌淵化学工業(製) 酢ビ含量 7%、K 値 6.2
 * 可塑剤 : DOP
 * カチSn 安定剤1 : TVS#8813 : 日東化成(製)
 * カチSn 安定剤2 : TVS#8831 : 日東化成(製)

- ① 引張り試験 : JIS-K7113 に準じ 2 号ダンベル試験片を用いた。引張り速度は 50mm/min とした。
 「引張り時の降伏点」の定義は引張り特性ゲートで得られる応力変位曲線の最大応力以降 5% 低下した時をその最大応力で降伏したと判定した。
 ② 加熱初期着色時間 : JIS-K7212 に準じ、目視により黒色達した時間。
 ③ 表面タック性 : カブシキを常温で触った時にベタツキ感の有無を判定した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与すると共に、塩化ビニル同等の重合安定性を有し、透明性、熱分解耐熱性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂を提供することを課題とする。

【解決手段】 ガラス転移温度 (T_g) が0°C以下である、(メタ)アクリル酸エステル系重合体の1分子あたり少なくとも1個、下記一般式：



(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

からなる構造であるマクロモノマーと塩化ビニル系モノマーの共重合体を含有することを特徴とする軟質塩化ビニル系共重合体。

【選択図】 なし

特願 2003-432718

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏名 鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日 2004年 9月 1日

[変更理由] 名称変更

住所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏名 株式会社カネカ